

The International
Year of the
Periodic Table

2019

IYPT



**56. savetovanje
Srpskog hemijskog društva**

KNJIGA RADOVA

**56th Meeting of
the Serbian Chemical Society**

PROCEEDINGS

Niš 7. i 8. juni 2019.
Niš, Serbia, June 7-8, 2019



Srpsko hemijsko društvo



56. SAVETOVANJE SRPSKOG HEMIJSKOG DRUŠTVA

KNJIGA RADOVA

56th MEETING OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY Proceedings

Niš 7. i 8. juni 2019.
Niš, Serbia, June 7-8, 2019

54(082)(0.034.2)
577.1(082)(0.034.2)
66(082)(0.034.2)
66.017/.018(082)(0.034.2)
502/504(082)(0.034.2)

СРПСКО хемијско друштво. Саветовање (56 : 2019 : Ниш)

Knjiga radova [Elektronski izvor] = Proceedings / 56. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Niš, 7. i 8. juni 2019. = 56th Meeting of the Serbian Chemical Society, Niš, Serbia, June 7-8, 2019 ; [urednici, editors Dušan Sladić, Niko Radulović, Aleksandar Dekanski]. - Beograd : Srpsko hemijsko društvo = Serbian Chemical Society, 2019 (Beograd : Razvojno-istraživački centar grafičkog inženjerstva TMF). - 1 elektronski optički disk (CD-ROM) ; 12 cm

Sistemske zahteve: Nisu navedeni. - Dostupno i na: www.shd.org.rs/56shd.pdf. - Nasl. sa naslovne strane dokumenta. - Tekst cir. i lat. - Tiraž 6. - Bibliografija uz svaki rad. - Abstracts: Apstrakti. - Registar.

ISBN 978-86-7132-074-0

а) Хемија -- Зборници б) Биохемија -- Зборници в) Технологија -- Зборници г) Наука о материјалима -- Зборници д) Животна средина -- Зборници

COBISS.SR-ID 276611852

56. SAVETOVANJE SRPSKOG HEMIJSKOG DRUŠTVA

Niš, 7. i 8. juni 2019.

KNJIGA RADOVA

56th MEETING OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

Niši Sad, Serbia, June 7-8, 2019

PROCEEDINGS

Izdaje / Published by

Srpsko hemijsko društvo / Serbian Chemical Society

Karneqijeva 4/III, 11000 Beograd, Srbija

tel./fax: +381 11 3370 467; www.shd.org.rs, E-mail: Office@shd.org.rs

Za izdavača / For Publisher

Vesna Mišković STANKOVIĆ, predsednik Društva

Urednici / Editors

Dušan SLADIĆ

Niko RADULOVIĆ

Aleksandar DEKANSKI

Dizajn korica, slog i kompjuterska obrada teksta

Cover Design, Page Making and Computer Layout

Aleksandar DEKANSKI

OnLine publikacija / OnLine publication

www.shd.org.rs/56shd.pdf

ISBN 978-86-7132-074-0

Naučni Odbor
Scientific Committee

Dušan Sladić, predsednik/chair
Vesna Mišković-Stanković
Niko Radulović
Gordana Stojanović
Snežana Tošić
Aleksandra Pavlović
Aleksandra Zarubica
Tatjana Anđelković
Miloš Đuran
Ljiljana Jovanović
Marija Sakač
Janoš Čanadi
Velimir Popsavin
Mirjana Popsavin
Katarina Anđelković
Dragica Trivić
Maja Gruden Pavlović
Tanja Ćirković Veličković
Maja Radetić



Organizacioni Odbor
Organising Committee

Niko Radulović, predsednik/chair
Aleksandar Dekanski
Danijela Kostić
Dragan Đorđević
Emilija Pecev Marinković
Marija Genčić
Ana Miltojević
Milan Stojković
Milan Nešić
Milica Nikolić
Marko Mladenović
Dragan Zlatković
Miljana Đorđević
Milena Živković
Sonja Filipović
Milica Stevanović
Jelena Aksi



Savetovanje podržalo / Supported by



Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije
Ministry of Education, Science and Technological Development of Republic of Serbia

*Ova knjiga sadrži **20 radova**
(obima od najmanje četiri stranice)
pojedinih saopštenja prezentovanih na
56. savetovanju Srpskog hemijskog društva.*

*This book contains **20 Proceedings**
of some of the contributions presented at
the 56th Meeting of the Serbian Chemical Society.*

Degradacija organofosfornog insekticida pomoću hlor-dioksida

Igor D. Kodranov, Marija V. Pergal*, Dragana M. Kuč, Dragan D. Manojlović
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija

*Univerzitet u Beogradu, Institut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju, Njegoševa 12,
Beograd, Srbija, *e-mail: marijav@chem.bg.ac.rs

Izvod

U ovom radu je ispitivana degradacija organofosfornog insekticida (malationa) primenom hlor-dioksida. Degradacija je proučavana u dejonizovanoj vodi. Optimizacija uslova degradacije je ispitivana u uslovima svetlosti, sa različitim dozama hlor-dioksida, posle različitih vremenskih perioda degradacije i pri različitim pH vrednostima rastvora. Ovo je prvo istraživanje gde je degradacija malationa ispitivana upotrebom hlor-dioksida kao degradacionog sredstva. Procenat degradacije je određen pomoću HPLC-DAD, dok su degradacioni proizvodi izolovani i indentifikovani pomoću GC/MS. Rezultati su pokazali da pH ima značajan uticaj na stepen degradacije malationa. Ispitivani insekticid pokazuje dobar stepen degradacije. Vrednost stepena degradacije pri optimalnim uslovima za malation je 97,78 % primenom 5 mg/L hlor-dioksida na pH 7,00 posle 24 h tretmana. Analizom masenih spektara malationa utvrđeno je da su dobijeni degradacioni proizvodi: dietil 2-hidroksisukcinat, dietil fumarat, dimetil hidrogen fosfat, dietil 2-((dime-toksifosforil)tio)sukcinat.

Uvod

Pesticidi su proizvodi hemijskog ili biološkog porekla namenjeni za sprečavanje, suzbijanje i uništavanje organizama štetnih za bilje, biljne proizvode i plodove, drvo i proizvode od drveta na otvorenom i u zatvorenom prostoru, kao i suzbijanje ili uništavanje nepoželjnih vrsta biljaka i drugih organizama.¹

Iako agronomija poznaje mnoge metode zaštite bilja (mehanička, agrotehnička, karantinska, fizikalna, biološka, i dr.), hemijska metoda zaštite (upotreba pesticida) daleko je najzastupljenija mera. Konvencionalnu poljoprivrednu proizvodnju danas je nemoguće zamisliti bez upotrebe pesticida. Takva, hemijska zaštita bilja, nosi sa sobom niz negativnih propratnih pojava.

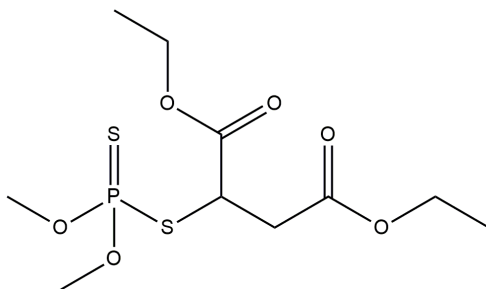
Pesticidi su jedinjenja koja imaju široku primenu u poljoprivredi, a velika primena je dovela do njihovog prisustva u površinskim i podzemnim vodama. Pesticidi mogu predstavljati pretnju životnoj sredini jer su dizajnirani tako da imaju specifičan fiziološki efekat na živa bića i mogu biti ksenobiotici, mutageni, kancerogeni i teratogeni. Poznato je da konvencionalni biološki tretmani ne mogu u potpunosti ukloniti pesticide pa je njihovo uklanjanje iz životne sredine, posebno iz površinskih voda, jedan od imperativa današnjice i predmet proučavanja kojim se, već nekoliko godina unazad, bavi veliki broj istraživača.

Organofosforni pesticidi su najveća i najsvestranija grupa insekticida.² Otrovniji su od hlorovanih ugljovodonika. Deluju tako što inhibiraju enzim holinesterazu, što izaziva paralizu nervne funkcije kod insekata i ljudi.^{3,4} Prskaju se po lišću ili dodaju u zemlju preko rastvora koje upija korenje. Brzo se raspadaju i zato su pogodniji od stabilnih hlorovanih ugljovodonika. Koriste se za kontrolu različitih insekata, komaraca, vaši, štetočina u zemljištu itd.

Degradacija organofosfornih pesticida ispitivana je na različite načine: mikrobiološka degradacija, enzimska, UV degradacija, termalna, katalitička, biodegradacija, bakterijska itd.^{5,6} Hlor-dioksid je moćno sredstvo za dezinfekciju i izuzetno selektivan oksidans ($E_0 = 0,936 \text{ V}$) koji može selektivno oksidovati specifične funkcionalne grupe kao što su fenolne grupe i tercijarni amini.⁷⁻¹³ Koristi se kao baktericid, fungicid, algicid i antiseptik. Reaguje nezavisno od pH vrednosti rastvora, a u odnosu na tretman hlorom ima prednost jer ne proizvodi toksične trihalometane. Mana hlor-dioksida je nastanak hloritinih i hloratnih anjona koji imaju negativne efekte na crvena krvna zrnca. Cilj ovog istraživanja je bio da se optimizuju uslovi za degradaciju malationa sa hlor-dioksidom u dejonizovanoj vodi.

Eksperimentalni deo

Kao uzorak za ovo proučavanje korišćen je insekticid malation (dietil (dimetoksifosfio)il)tosukcinat; 97,9 %; Sigma Aldrich). Struktura insekticida prikazana je na Slici 1. Hlor-dioksid napravljen je kao rastvor rastvaranjem natrijum-hlorita (Superior Water Disinfection Power, TwinOxide®) i natrijum-sulfata monohidrata ((Superior Water Disinfection Power, TwinOxide®) u 1 L vode HPLC čistoće (Ultra pure water, Thermofisher TKA MicroPure water purification system, $0,055 \mu\text{S/cm}$). Ovakav rastvor hlor-dioksida standardizovan je pomoću standardnog rastvora natrijum-tiosulfata prema 4500-CLO2 DPD, Standard Method. Vrednost pH određivana je na instrumentu Orion Star A221, Thermo Scientific, pH/mV – metrom sa staklenom elektrodom. Za podešavanje pH vrednosti korišćeni su sumporna kiselina (98 %, Sigma – Aldrich) i natrijum-hidroksid (p.a., Sigma – Aldrich). Kao eluenti za HPLC-DAD analizu korišćeni su acetonitril (>99,9 %, Sigma – Aldrich) i 0,1 % rastvor mravlje kiseline (HPLC, Fluka analytical) u ultra-čistoj vodi. Uzorci su profiltrirani kroz filtere (Econofilter PTFE 25 mm $0,45 \mu\text{m}$, Agilent Technologies).



Slika 1. Struktura organofosfornog insekticida (malationa)

Pre analize na HPLC-u, uzorci su rastvoreni u acetonitrilu tako da im koncentracija bude oko 1000 mg/L (interni standard). Interni standard je zatim razblažen ultra-čistom vodom do željene koncentracije od 20 mg/L. Ova koncentracija herbicida je bila ista u svim uzorcima koji su analizirani u ovom istraživanju. U rastvore herbicida dodat je hlor-dioksid kao degradaciono sredstvo. U jednu seriju uzoraka dodat je u koncentraciji od 5 mg/L, dok je u drugu dodat u koncentraciji od 10 mg/L. Reakcija je prekidana pomoću $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvora natrijum-tiosulfata ($\sim 0,3 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u 10 mL uzorka) nakon određenih vremenskih intervala: 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 6 h i 24 h. U cilju optimizacije uslova degradacije, reakcija je praćena u uslovima mraka i na svetlu, kao i pri različitim pH vrednostima (2,00; 3,00; 7,00 i 9,00).

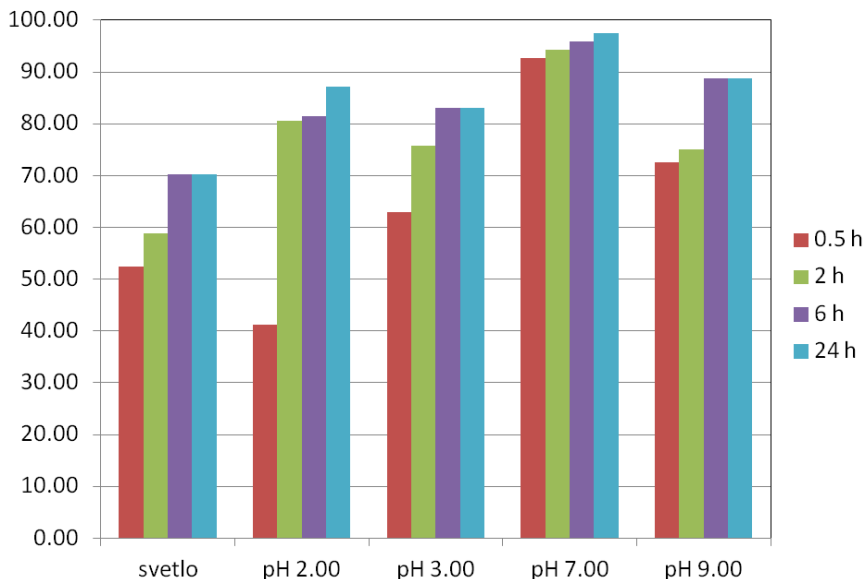
Na prethodno opisan način pripremljeni uzorci su profiltrirani i uspešnost degradacije je određivana na HPLC-DAD. Korišćen je hromatograf Thermo UltiMate 3000 RS sa DAD detektorom. Korišćena je kolona Hypersil Gold aQ (150 mm x 3 mm x 3 μ m). Eluiranje je bilo gradijentno: propuštena je smeša eluena A i B, 0-0,5 min 5 % B, 0,5-6 min 5-45 % B, 6-8 min 45-95 % B, 8-9 min 95 % B, 9-9,01 min 95-5 % B, 9,01-14 min 5 % B, uz protok eluena od 0,6 mL/min i pri temperaturi kolone od 40 °C. Kao eluent A korišćen je 0,1 % rastvor mravlje kiseline, a kao eluent B korišćen je acetonitril. Injektovano je 20 μ L uzorka. Detektor je bio podešen na sledeće talasne dužine: 197 nm, 211 nm i 220 nm.

Glavni degradacioni proizvodi analizirani su pomoću GC/MS (Agilent Technologies 7890B/7010). Instrument je bio opremljen masenim detektorom (trostruki kvadrupol) koji radi po principu elektronske jonizacije, kapilarom kolonom HP5-MS (dužina 30 m, unutrašnji prečnik 0,25 mm i sloj filma 0,25 μ m). Kao noseći gas korišćen je helijum sa protokom 1 mL/min. Početna temperatura je bila 50 °C tokom 5 min, zatim je podešena da raste brzinom 10 °C/min, do 320 °C i zadržana 15 min. Temperatura transfer linije bila je 300 °C, temperatura injektovanja 320 °C, temperatura izvora jona 230 °C a temperatura kvadrupola 150 °C. Prilikom snimanja maseni detektor je bio u scan modu. Korišćeni su uzorci koji su pokazivali najveći stepen degradacije.

Rezultati i diskusija

Procenat degradacije praćen je pomoću HPLC analize i izračunat je na osnovu površine pika malationa pre degradacije i površine pika malationa nakon degradacije.¹⁴ Efikasnosti degradacije u uslovima svetla, na različitim pH i na različitim vremenima degradacije prikazane su na Slici 2.

Koncentracija polaznog pesticida bila je 20 mg/L, jer se pri ovoj koncentraciji pesticida dobio zadovoljavajući signal u HPLC hromatogramu, i mogla se uspešno pratiti degradacija pesticida. Sve analize su rađene u uslovima svetlosti, dok je mrak isključen iz daljeg istraživanja. Raniji rezultati pokazuju da je degradacija pesticida efikasnija na svetlosti nego u mraku.¹⁴ HPLC analiza malationa primenom 5 i 10 mg/L hlór-dioksida, na svetlosti, pokazuje relativno loš procenat degradacije, pri čemu se vrednosti kreću 11-36 % za 5 mg/L, odnosno 20-56 % za 10 mg/L ClO₂. Najviša vrednost degradacije se postiže nakon 24 h. Promenom uslova degradacije menjanjem pH vrednosti, postiže se bolji stepen degradacije. Na pH 2,00, primenom hlór-dioksida koncentracije 5 mg/L, postiže se vrednost degradacije 57-81 %, odnosno primenom 10 mg/L postiže se stepen degradacije 59-84 %. Najviša vrednost se dostiže nakon 24 h u svim slučajevima. Podešavanjem uslova na pH 3,00 postiže se vrednost degradacije 55-70 % primenom 5 mg/L hlór-dioksida, i 46-77 % primenom 10 mg/L. Rezultati su pokazali da pH vrednost 7,00, uz upotrebu 5 mg/L hlór-dioksida, daje odlične rezultate u degradaciji malationa, i to 92-98 %, pri čemu se u ovim uslovima postiže i optimalna vrednost nakon 24 h i iznosi 97,78 %. Optimalni uslovi su primenjeni za dalje istraživanje. Primena 10 mg/L hlór-dioksida daje stepen degradacije 55-76 %. Kada su uslovi podešeni na pH 9,00, takođe se dobija veoma dobra vrednost degradacije. Primenom 5 mg/L ClO₂ postiže se 63-80 %, dok 10 mg/L ClO₂ daje vrednosti 60-90 %.



Slika 2. Grafički prikaz efikasnosti degradacije malationa pri različitim uslovima

GC/MS spektri malationa snimljeni su pri optimalnim uslovima degradacije. Za malation pH 7,00, tretman hlor-dioksidom koncentracije 5 mg/L, nakon 24 h. Analizom masenih spektara malationa utvrđeno je da su dobijeni sledeći degradacioni proizvodi: dietil 2 hidroksisukcinat (Rt 21,425 min; m/z 149), dietil fumarat (Rt 11,662 min; m/z 172), dimetil hidrogen fosfat (Rt 11,828 min; m/z 128), dietil 2-((dimetoksifosforil)tio)sukcinat (malokson, Rt 21,363 min; m/z 277).

Zaključak

Proučavanje degradacije organofosfornog pesticida (malation) primenom hlor-dioksida obuhvatilo je nekoliko koraka. Prvo je rađena optimizacija koncentracije hlor-dioksida promenom uslova svetlosti i različitih pH vrednosti. U drugom koraku, u ispitivanje su uključene hromatografske metode i to HPLC kako bi se pratio stepen degradacije pesticida, a zatim i GC/MS za analizu glavnih degradacionih proizvoda. Ispitivani insekticid pokazuje dobar stepen degradacije. Pokazano je da pH vrednost ima značajan uticaj na stepen degradacije malationa. Optimalna vrednost stepena degradacije za malation je 97,78 % primenom 5 mg/L hlor-dioksida na pH 7,00 posle 24 h. GC/MS analizom identifikovana su četiri degradaciona proizvoda. Rezultati su pokazali da hlor-dioksid može efikasno da se koristi za degradaciju malationa.

Zahvalnica: Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva Prosvete, Nauke i Tehnološkog Razvoja Republike Srbije. Zahvaljujemo se i TwinOxide RS d.o.o za dostupnost preparata "TWINS".

Degradation of organophosphorus insecticide by chlorine dioxide

In this paper, the degradation of organophosphorus insecticide (malathion) with chlorine dioxide was investigated. Degradation was studied in deionized water. Optimization of

degradation conditions was examined under light condition, with different doses of chlorine dioxide, after different degradation times and at different pH values. This is the first study where degradation of malathion was done using chlorine dioxide as a degradation agent. The percentage of degradation was determined by HPLC-DAD, while the degradation products were isolated and identified by GC-MS. The results showed that pH has a significant influence on the degree of degradation. The value of degradation degree determined under the optimal conditions for malathion was 97.78 % using 5 mg/L chlorine dioxide at pH 7.00 after 24 h of treatment. By analyzing mass spectra of malathion, it was found that the resulting degradation products were diethyl 2-hydroxysuccinate, diethyl fumarate, dimethyl hydrogen phosphate and diethyl 2-((dimethoxyphosphoryl)thio)succinate.

Literatura

1. G. W. A Milne, Handbook of pesticides, CRC Press LLC, Florida (1998).
2. R. Bala, M. Kumar, K. Bansal, R.K. Sharma, N. Wangoo, Ultrasensitive aptamer biosensor for malathion detection based on cationic polymer and gold nanoparticles, *Biosensors and Bioelectronics*, **85** (2016) 445.
3. M.B. Colovic, Krstic, D.Z., Lazarevic-Pasti, T.D., Bondzic, A.M., Vasic, V., Acetylcholinesterase inhibitors: pharmacology and toxicology, *Current Neuropharmacology* **11** (2013) 315.
4. M. Jariyal, V. Jindal, K. Mandal, V.K. Guptab, B. Singh, Bioremediation of organophosphorus pesticide phorate in soil by microbial consortia, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **159** (2018) 310.
5. Q. Chen, Y. Wang, F. Chen, Y. Zhang, X. Liao, Chlorine dioxide treatment for the removal of pesticide residues on fresh lettuce and in aqueous solution, *Food Control* **45** (2014) 106.
6. S.N. Kanade, A.B. Adeland, V.C. Khilare, Malathion Degradation by *Azospirillum lipoferum* Beijerinck, *Science Research Reporter* **2** (2012) 94.
7. F. Tian, Z. Qiang, C. Liu, T. Zhang, B. Dong, Kinetics and mechanism for methiocarb degradation by chlorine dioxide in aqueous solution, *Chemosphere* **79** (2010) 646.
8. Y. Wang, H. Liu, G. Liu, Y. Xie, Oxidation of diclofenac by aqueous chlorine dioxide: Identification of major disinfection byproducts and toxicity evaluation, *Science of the Total Environment* **473–474** (2014) 437.
9. M.Hörsing, T. Kosjek, H. R. Andersen, E. Heath, A. Ledin, Fate of citalopram during water treatment with O₃, ClO₂, UV and fenton oxidation, *Chemosphere* **89** (2012) 129.
10. Q. Chen, Y. Wang, F. Chen, Y. Zhang, X. Liao, Chlorine dioxide treatment for the removal of pesticide residues on fresh lettuce and in aqueous solution, *Food Control* **40** (2014) 106.
11. V. K. Sharma, Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl₂, ClO₂, O₃, and Fe (VI): Kinetics assessment, *Chemosphere* **73** (2008) 1379.
12. L. Shi, N. Li, C. Wang, C. Wang, Catalytic oxidation and spectroscopic analysis of simulated wastewater containing o-chlorophenol by using chlorine dioxide as oxidant, *Journal of Hazardous Materials* **178** (2010) 1137.
13. U. Raczky-Stanisawiak, J. Swietlik, A. Dabrowska, J. Nawrocki, Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with ClO₂-case study, *Water Research* **38** (2004) 1044.
14. M.V. Pergal, I.D. Kodranov, M.P. Pergal, B.P. Dojčinović, D.S. Stanković, B.B. Petković, D.D. Manojlović, Assessment of degradation of sulfonylurea Herbicides in water by chlorine dioxide, *Water Air & Soil Pollution* **229** (2018) 310.